

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A) 平4-48925

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 01 J 13/00  
A 61 K 7/00

識別記号

A  
N

庁内整理番号

6345-4C  
9051-4C

⑭ 公開 平成4年(1992)2月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 微細化エマルション組成物

⑯ 特 願 平2-158349

⑰ 出 願 平2(1990)6月15日

⑱ 発 明 者 炭 田 康 史 神奈川県小田原市寿町5-12-13 鐘紡今井寮

⑲ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

明 細 書

1. 発明の名称

微細化エマルション組成物

2. 特許請求の範囲

(a) 室温にて液状の油性物質

(b) HLB値が7.0～16.0の範囲である非イオン性界面活性剤

(c) 水

からなる予備エマルション同士を衝突させるか又は該予備エマルションを壁に衝突させることにより得られる平均粒径が10～200nmのエマルションに

(d) 親水性のイオン性界面活性剤を加えることによって得られる微細化エマルション組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、液状の油性物質、非イオン性界面活性剤、水を含む予備エマルションを衝突させることにより調整されるエマルションに、イオン性界面活性剤を加えることによって成る微細化エマル

ション組成物に関する。

さらに詳しくは、化粧品、医薬品などの分野に利用できる、皮膚安全性、官能特性、保存安定性にすぐれた微細化エマルション組成物に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

乳化粒子を微細化し、透明な組成物を得るには、一般に多量の界面活性剤を必要とするが(油分：界面活性剤＝1：5～20)、これを化粧品として応用する場合には、官能特性、皮膚安全性の下などの問題点がある。

これを解決する方法として、特公昭59-15005号公報に、乳化物同士を衝突させるか、乳化物を器壁に衝突させることにより乳化粒子を微細化する方法が示されている。

しかし、これによって得られる乳化物は、官能特性や皮膚安全性には優れているが、安定性にとぼしく、加熱や経時で粒子が合一したり、分離し微細化されている状態を維持できないという欠点を有している。

従って本発明の目的は、安定性のよい微細化エ

マルションを提供することにある。

(課題を解決する為の手段)

本発明は、

(a) 室温にて液状の油性物質

(b) HLB値が7.0～16.0の範囲である非イオン性界面活性剤

(c) 水

から成る予備エマルション同士を衝突させる又は該予備エマルションを壁に衝突させることにより得られる平均粒径が10～200nmのエマルションに

(d) 親水性のイオン性界面活性剤

を加えることによって得られる微細化エマルション組成物である。

以下本発明の構成について詳述する。

本発明に用いる室温にて液状の油性物質とは、常温下で液状を呈する油類であって、例えば流動パラフィン、スクワラン、液状の合成エステル油類(イソプロピルミリスレート、イソプロピルバルミレート、ミリスチン酸オクチルドデシル等)、

モノイソステアレート、POEグリセリントリイソステアレート等のPOEグリセリン脂肪酸エステル類、グリセリルモノステアレート、グリセリルモノイソステアレート等のグリセリン脂肪酸エステル類、POEモノオレエート、POEジステアレート、POEジオレエート等のPOE脂肪酸エステル類、POEオレイルエーテル、POEステアリルエーテル、POEベヘニルエーテル、POE2-オクチルドデシルエーテル、POE2-ヘキシルデシルエーテル、POE2-ヘプタリウンデシルエーテル、POE2-デシルテトラデシルエーテル、POE2-デシルペンタデシルエーテル、POEコレスタノールエーテル等のPOEアルキルエーテル類、POEノニルフェニルエーテル等のPOEアルキルフェニルエーテル類、POE・POPブロックコポリマー類、POE・POPセチルエーテル、POE・POP2-デシルテトラデシルエーテル、POE・POP水添ラノリン等のPOE・POPアルキルエーテル類、POEヒマシ油等のPOEヒマシ油

植物油(オリーブ油、大豆油、米ぬか油、綿実油等)、メチルフェニルポリシロキサン等を挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない。液状油性物質類は、単独または2種以上組み合わせて使用される。

本発明におけるこれら油性物質の含有量は、微細化エマルション全量を100重量% (以下w1%と略記する) として0.1～30w1%が好ましいが、これに限定されるものではない。

本発明において用いられる非イオン性界面活性剤は、通常化粧品などの原料として用いられるものでよく、特に限定はされない。例えば、ポリオキシエチレン(以下、POEという)ソルビタンモノオレエート、POEソルビタンモノステアレート、POEソルビタントリオレエート等のPOEソルビタン脂肪酸エステル類、POEソルビットモノオレエート、POEソルビットペンタオレエート、POEソルビットモノステアレート等のPOEソルビット脂肪酸エステル類、POEグリセリンモノステアレート、POEグリセリン

または硬化ヒマシ油誘導体、POEソルビットミツロウ等<sup>9</sup>POEミツロウ・ラノリン誘導体、シロオレイン酸モノエステル等のシュガーエステル類、ポリグリセリンモノアルキルエステルおよびモノアルキルエーテル類等が挙げられる。

これらの非イオン性界面活性剤のうち、HLB値が7.0～16.0の範囲のものまたは、2種以上を組合せることによってHLB値を7.0～16.0に調整したものが用いられる。

本発明における非イオン性界面活性剤の含有量は、微細化エマルション全量を100として約0.1～30.0重量%であるが、油性物質との比率が1:0.5～5となる範囲が好ましく、1:1～3の範囲がより好ましい。非イオン性界面活性剤の油性物質に対する割合が少ないと微細化エマルションが生成せず、又含有量自体が多いと皮膚安全性、官能特性に劣る。これら非イオン性界面活性剤と乳化分散に適した液状の油性物質の組み合わせは、次の様なものが挙げられる。

| 液状の油性物質 | 非イオン性界面活性剤 |
|---------|------------|
|---------|------------|

|                        |                                  |
|------------------------|----------------------------------|
| 流動パラフィン                | ポリオキシエチレン<br>ソルビタン<br>(20 E. O.) |
|                        | ポリオキシエチレン<br>ソルビタン<br>(20 E. O.) |
|                        | ポリオキシエチレン<br>グリセリン<br>(5 E. O.)  |
| スクワラン                  | ポリオキシエチレン<br>ソルビタン<br>(20 E. O.) |
|                        | ポリオキシエチレン<br>ソルビタン<br>(6 E. O.)  |
|                        | ポリオキシエチレン<br>モノステア<br>(10 E. O.) |
| ミリスチン酸<br>オクチルドデシ<br>ル | ポリオキシエチレン<br>モノラウ<br>(10 E. O.)  |
|                        | ポリオキシエチレン<br>ソルビタン<br>(40 E. O.) |
|                        | ポリオキシエチレン<br>セチルエー<br>(10 E. O.) |

|                    |                                   |
|--------------------|-----------------------------------|
| オリーブ油              | ポリオキシエチレン<br>オレイルエー<br>(7 E. O.)  |
|                    | ポリオキシエチレン<br>ベヘニルエー<br>(10 E. O.) |
|                    | ポリオキシエチレン<br>硬化ヒマシ<br>(20 E. O.)  |
| メチルフェニル<br>ポリシロキサン | ポリオキシエチレン<br>ソルビタン<br>(20 E. O.)  |
|                    | ポリオキシエチレン<br>ソルビタン<br>(6 E. O.)   |
|                    | ポリオキシエチレン<br>硬化ヒマシ<br>(20 E. O.)  |

もちろん、これらの組み合わせに、限定されるものではない。

本発明で用いられる水は、蒸留水等の精製水が挙げられるが、これに限定されるものではない。

本発明における水の含有量は、微細化エマルシ

ョン全量を100wt%として約40～99wt%である。

本発明に於いて、予備エマルジョンを微細化させる手段としては、例えばノズルによる噴射がある。この場合、噴射圧力を例えば300～1000kg/cm<sup>2</sup>、温度5～40℃の範囲で設定することによって、前述所望の微細化エマルジョンを得ることができる。但し、これは、装置機械により異なるものであって特に限定されるものではない。

本発明に於ける微細化エマルジョンの平均粒径は、10～200nmであるが200nmを超えると外観が劣るため好ましくない。

本発明に用いる親水性のイオン性界面活性剤は、通常、化粧品などの原料として用いられるものでよく、特に限定はされない。例えば、陰イオン界面活性剤としては、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム等の脂肪酸セッケン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等の高級アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン

(以下、POEという)ラウリル硫酸トリエタノールアミン等のアルキルエーテル硫酸エステル塩、ラウロイルサルコシナトリウム等のN-アシルサルコシン酸、N-ミリスチイル-N-メチルタウリンナトリウム等の高級脂肪酸アミドスルホン酸塩、POEオレイルエーテルリン酸ナトリウム、POEステアリルエーテルリン酸等のリン酸エステル塩、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸塩、リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、リニアドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、N-ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N-ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N-ミリスチイル-L-グルタミン酸モノナトリウム等のN-アシルグルタミン酸塩等があげられる。

陽イオン界面活性剤としては、例えば、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム等のアルキルトリメチル

アンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキル四級アンモニウム塩、アルキルアミン塩等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、例えば、2-ウンデシル-N, N, N-(ヒドロキシエチルカルボキシメチル)-2-イミダゾリンナトリウム、2-ココイル-2-イミダゾリニウムヒドロキシド-1-カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩等のイミダゾリン系両性界面活性剤、2-ヘプタデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等のベタイン系界面活性剤、N-ラウリルβ-アラニン、N-ステアリルβアラニン等のアミノ酸塩、リゾレシチン等のリン脂質等が挙げられる。

これらイオン性界面活性剤は1種または2種以上の組合せで用いられる。

本発明における親水性のイオン性界面活性剤の含有量は、微細化エマルジョン全量に対して約

0.001~20.0wt%であるが、油性物質との比率が、1:0.01~20となる範囲が好ましく、1:0.1~1.0がより好ましい。含有量が少ないと効果が少なく、多くしても、それに見合った効果の向上はなく逆に、皮膚安全性、官能性が低下する。

これら親水性のイオン性界面活性剤は、微細化エマルジョン調製後に加えるものであり、微細化エマルジョン調製前の予備エマルジョンに加えた場合には、本発明に於いて所望する微細化エマルジョンにはならない。また、親水性のイオン性界面活性剤を微細化エマルジョンに加えてもその平均粒径には変化はない。

尚、本発明の微細化エマルジョンには、上記必須成分の他に、色素、香料、防腐剤、顔料、抗酸化剤、増粘剤、保湿剤、紫外線吸収剤、キレート剤、その他の油、界面活性剤、活性助剤等を本発明の目的を達成する範囲内で適宜配合することができる。

本発明の微細化エマルジョンは、例えば次の様

にして調製される。

室温で液状の油性物質に、室温又は加温下で非イオン性界面活性剤を均一に溶解する。これに水及びその他の水溶性成分を加えて混合攪拌し、予備エマルジョンとする。これをマイクロフルイダizer等によって微細化した後、親水性のイオン性界面活性剤を加えることによって、安定な微細化エマルジョンを調製することができる。

本発明の微細化エマルジョン組成物は、例えばローション類、ヘアートニック、ヘアオイル、クレンジングオイル、エアゾール製品、医薬用液剤等の製品に使用することができる。

#### (実施例)

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を詳細に説明する。

実施例に記載の皮膚安全性、官能特性、保存安全性に関する試験法は、下記の通りである。

#### (1) 皮膚安全性試験

被験者25名の胸腕屈側部の皮膚に、試料0.05gを直径1.0cmの円型リント布のついた

パッチテスト用絆創膏を用いて24時間閉塞貼布した後、下記の判定基準に従い、各試料について被験者25名の皮膚の状態を評価判定した。

判定結果は、絆創膏除去1時間後及び24時間後のうち反応の強い方を採用し、評価が(±)以上の人数で示した。

#### 判 定 基 準

| 判 定 基 準  | 評 価   |
|----------|-------|
| 紅斑、浮腫、水泡 | (+++) |
| 紅斑、浮腫    | (++)  |
| 紅斑       | (+)   |
| 軽微な紅斑    | (±)   |
| 無紅斑      | (-)   |

#### (2) 官能特性評価

被験者20名が試料を10日間連用した後、試料の特性を評価した。

試験結果は、各々「べとつき感またはめり感がない」、「皮膚とのなじみが良い」、「好ましい油性感である」と回答した人数で示した。

#### (3) 保存安定性試験

第 1 表

|     |  | 含有量(wt%)                           |
|-----|--|------------------------------------|
| (A) | 第2、3表記載の<br>液状の油性物質                      | 第2、3表に記載                           |
| (B) | 第2、3表記載の<br>非イオン性界面活性剤                   | 第2、3表に記載                           |
| (C) | エタノール<br>グリセリン<br>ジプロピレン<br>グリコール<br>精製水 | 120<br>20<br>80<br>総量を100とする<br>残量 |
| (D) | 第2、3表記載の<br>親水性のイオン性<br>界面活性剤            | 第2、3表に記載                           |

(以下略)

試料を45℃の恒温室に2週間保存した後、試料の外観を観察して、異常が認められない場合（外観が透明あるいは半透明である）は○とし、異常が認められる場合（油が分離した場合、白濁した場合等）は×とした。また、調製時にすでに白濁していたものは××とした。

## 40 平均粒径の測定

光子相関分光法を応用した、粒度分布分析装置サブミクロンサイザーBI-90 (BROOK-HAVEN INSTRUMENTS CORPORATION製)を用い、調製直後の平均粒径を測定した。

(実施例1～14、比較例1～4 透明化粧水)

第1表の組成に従って透明化粧水を調製し、前述の諸試験を実施した。

## (1) 組成

(以下略)

第 2 表

|      | 液状の油性物質<br>(配合量wt%)         | 非イオン性界面活性剤<br>(配合量wt%)             | マイクロフルイ<br>グイザー処理 | 平均<br>粒径<br>(nm) | イオン性界面活性剤<br>(配合量wt%)                     |
|------|-----------------------------|------------------------------------|-------------------|------------------|---|
| 実施例1 | 流動パラフィン<br>(0.1)            | POEソルビタントリス<br>テアレート(20E.0.) (0.5) | 有                 | 30               | ラウリル硫酸ナトリウム<br>(0.05)                     |
| 2    | "<br>(30.0)                 | "<br>(15.0)                        | 有                 | 80               | "<br>(3.0)                                |
| 3    | "<br>(1.0)                  | "<br>(1.0)                         | 有                 | 40               | "<br>(0.1)                                |
| 4    | スクワラン<br>(1.0)              | POEソルビタントリオ<br>レート(20E.0.) (0.5)   | 有                 | 49               | POEオレイルエーテル<br>リン酸ナトリウム(16E.0.)<br>(0.01) |
| 5    | "<br>(1.0)                  | "<br>(-)                           | 有                 | 49               | "<br>(1.0)                                |
| 6    | "<br>(1.0)                  | "<br>(5.0)                         | 有                 | 25               | "<br>(0.01)                               |
| 7    | "<br>(1.0)                  | "<br>(1.0)                         | 有                 | 45               | N-ラウロイルグルタミン<br>酸モノナトリウム(0.5)             |
| 8    | "<br>(1.0)                  | "<br>(-)                           | 有                 | 45               | 塩化ステアリルトリメチル<br>アンモニウム(0.05)              |
| 9    | "<br>(1.0)                  | "<br>(-)                           | 有                 | 45               | リゾレシチン<br>(0.1)                           |
| 10   | "<br>(1.0)                  | "<br>(-)                           | 有                 | 45               | ラウリルジメチルアミノ<br>酢酸ベタイン(0.5)                |
| 11   | メチルフェニル<br>ポリシロキサン<br>(1.0) | POE硬化ヒマシ油<br>(20E.0.) (0.5)        | 有                 | 85               | POEオレイルエーテル<br>リン酸ナトリウム(16E.0.)<br>(0.01) |
| 12   | "<br>(-)                    | "<br>(5.0)                         | 有                 | 35               | "<br>(2.0)                                |
| 13   | イソプロピルミ<br>リステート(1.0)       | POEソルビタンモノパ<br>ルミテート(20E.0.) (1.0) | 有                 | 73               | ラウリル硫酸ナトリウム<br>(0.1)                      |
| 14   | オリーブ油<br>(1.0)              | グリセリルモノステア<br>レート(1.0)             | 有                 | 80               | "<br>(0.1)                                |

## (2) 調製法

(A)成分に(B)成分を室温または加温で均一に溶解せしめ、混合した。これに(C)成分を順次加えゆき、混合攪拌して予備エマルジョンとした。

これを、マイクロフルイダイザー (Microfluidics社製) により、 $700 \text{ kg/cm}^2$ 、 $30^\circ\text{C}$ にて微細化し(比較例1、2を除く)微細化エマルジョンとした後、(D)成分を加えた。

比較例3、4については、(A)成分に(B)成分、及び(D)成分を均一に溶解せしめ、混合し、これに(C)成分を順次加えてゆき、混合攪拌して予備エマルジョンとした後、上述同様にマイクロフルイダイザー処理した。

(以下省略)

第 3 表

|      | 液状の油性物質<br>(配合量w(%) )       | 非イオン性界面活性剤<br>(配合量w(%) )              | マイクロ<br>フルイダ<br>イザー処理 | 平均<br>粒 径<br>(nm) | イオン性界面活性剤<br>(配合量w(%) )          |
|------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------------------|
| 比較例1 | 流動パラフィン<br>(1.0)            | POEソルビタントリス<br>テアレート(20E.0.)<br>(1.0) | 無                     | 420               | ラウリル硫酸ナトリウム<br>(0.1)             |
| 2    | メチルフェニルポ<br>リシロキサン<br>(1.0) | POE硬化ヒマシ油<br>(20E.0.)<br>(1.0)        | 有                     | 45                | —                                |
| 3    | スクワラン<br>(1.0)              | POEソルビタントリオレ<br>エート(20E.0.)<br>(1.0)  | 有                     | 250               | POEオレイルエーテル<br>リン酸ナトリウム<br>(0.1) |
| 4    | (1.0)                       | ( )                                   | 有                     | 310               | 塩化ステアリルトリメチル<br>アンモニウム<br>(1.0)  |

## C3 特 性

第4、5表に示す如く、本発明の微細化エマルジョンである実施例1～14は、皮膚安全性試験、官能特性評価、保存安定性試験の全てに亘って、良好なる評価が得られた。

特に、マイクロフルイダイザー処理後に、親水性のイオン性界面活性剤を少量加えることにより、微細化エマルジョンの保存安定性が著しく向上することが明らかに認められた。

これに対し、マイクロフルイダイザー処理をしなかった比較例1は平均粒径が大きく、調製時にすでに白濁していた。また、親水性のイオン性界面活性剤を含有しない比較例2は調製直後の粒径は、小さいものの、2週間保存すると白濁した。マイクロフルイダイザー処理をする前に親水性イオン性界面活性剤を加えた比較例3、4は、微細化されず平均粒径が大きいため、調製時にすでに白濁していた。

(以 下 略)

第 4 表

|       | 皮膚安全性試験<br>(人) | 官 能 特 性 評 価           |              |              | 保存安定性試験 |
|-------|----------------|-----------------------|--------------|--------------|---------|
|       |                | べとつき感・<br>めめり感<br>(人) | な じ み<br>(人) | 油 性 感<br>(人) |         |
| 実施例 1 | 0              | 17                    | 17           | 18           | ○       |
| 2     | 0              | 14                    | 18           | 19           | ○       |
| 3     | 0              | 18                    | 19           | 17           | ○       |
| 4     | 0              | 18                    | 19           | 19           | ○       |
| 5     | 0              | 19                    | 18           | 18           | ○       |
| 6     | 0              | 17                    | 18           | 19           | ○       |
| 7     | 0              | 17                    | 17           | 18           | ○       |
| 8     | 0              | 17                    | 18           | 17           | ○       |
| 9     | 0              | 18                    | 19           | 17           | ○       |
| 10    | 0              | 19                    | 18           | 18           | ○       |
| 11    | 0              | 19                    | 19           | 17           | ○       |
| 12    | 0              | 17                    | 17           | 18           | ○       |
| 13    | 0              | 18                    | 16           | 17           | ○       |
| 14    | 0              | 17                    | 18           | 17           | ○       |



## (発明 効果)

以上配量の如く、本発明の微細化エマルション組成物は、従来の可溶化系と比べて、はるかに少量の非イオン性界面活性剤で、大量の油性成分を配合でき、皮膚安全性が高く、官能特性に優れており、また保存安定性にも優れていることが認められた。

特許出願人 鐘 紡 株 式 会 社



表 5

|       | 皮膚<br>安全性<br>試験<br>(人) | 官能特性評価                |            |            | 保存<br>安定性<br>試験<br>(人) |
|-------|------------------------|-----------------------|------------|------------|------------------------|
|       |                        | べとつき感<br>・ぬめり感<br>(人) | なじみ<br>(人) | 油性感<br>(人) |                        |
| 比較例 1 | 0                      | 1.7                   | 1.8        | 1.8        | ×<br>×                 |
| 2     | 0                      | 1.8                   | 1.7        | 1.8        | ×                      |
| 3     | 0                      | 1.7                   | 1.8        | 1.8        | ×<br>×                 |
| 4     | 0                      | 1.8                   | 1.9        | 1.8        | ×<br>×                 |